

Veröffentlichungsnummer: **0 254 859 A2**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 87108747.4

Anmeldetag: 19.06.87

Int. Cl. 4: C07D 213/61, C07D 261/08, C07D 275/02, C07D 213/38, C07D 213/64, C07D 231/12, A01N 43/00, A01N 43/40

Priorität: 01.07.86 JP 152763/86

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 03.02.88 Patentblatt 88/05

Benannte Vertragsstaaten: BE CH DE FR GB IT LI NL

Anmelder: NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K.K.
Itohpa Nihonbashi Honcho Building 7-1,
Nihonbashi Honcho 2-chome
Chuo-ku Tokyo 103(JP)

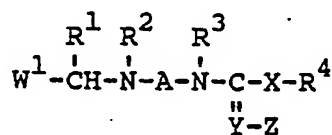
Erfinder: Shlokawa, Kozo
210-6, Shukugawara Tama-Ku
Kawasaki-shi Kanagawa-ken(JP)
Erfinder: Tsuboi, Shinichi
3-26-1, Hirayama
Hino-shi Tokyo(JP)
Erfinder: Kagabu, Shinzo
1768-532, Sagiyama
Gifu-shi Gifu-ken(JP)
Erfinder: Sasaki, Shoko
1-7-3, Higashi-Hirayama
Hino-shi Tokyo(JP)
Erfinder: Moriya, Koichi
5-7-11, Ueno
Taito-ku Tokyo(JP)
Erfinder: Hattori, Yumi
598, Kobiki-cho
Hachioji-shi Tokyo(JP)

Vertreter: Ernst, Hilmar, Dr. et al
Bayer AG Konzernverwaltung RP
Patentabteilung
D-5090 Leverkusen, Bayerwerk(DE)

EP 0 254 859 A2

Alkylendiamine.

Bereitgestellt werden neue Alkylendiamine der Formel (I)



(I),

in der

W¹ für eine 5-oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe steht, die substituiert sein kann und wenigstens ein aus O, S und N ausgewähltes Hetero-Atom enthält,

R¹, R² und R³ Wasserstoff oder Alkyl sind und

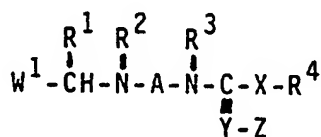
R⁴, X, Y und Z die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben.

Die neuen Alkylendiamine (I) können mit Hilfe verschiedener Herstellungsverfahren hergestellt werden und zeigen eine starke insektizide Wirksamkeit.

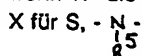
Alkylendiamine

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Alkylendiamine, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide.

Es wurden neue Alkylendiamine der Formel (I)



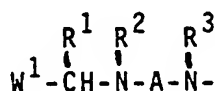
gefunden, in der
W¹ für einen gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest steht, der wenigstens ein aus O, S und N ausgewähltes Hetero-Atom enthält, und
R¹, R² und R³ für Wasserstoff oder Alkyl steht,
R⁴ für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkoxy, Dialkylamino, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder -CH₂-W² steht, worin W² die gleichen Bedeutungen hat, wie sie oben für W¹ angegeben sind,



oder eine Einfachbindung steht, worin R⁵ für Wasserstoff oder Alkyl steht, wobei in dem Fall, in dem X - $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{R}^5 \end{array}$ -

ist, die Gruppe, - $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{R}^5 \end{array}$ - R⁴

in der Formel (I) die gleiche Bedeutung wie die Gruppe



in der Formel (I) haben kann, Y für N oder $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{R}^6 \end{array}$

steht, worin R⁶ für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Acyl, Alkoxy-carbonyl oder Cyano steht,
Z Cyano oder Nitro bedeutet und

A für Ethylen oder Trimethylen steht, das durch Alkyl substituiert sein kann.

Die Verbindungen der Formel (I) werden mit Hilfe eines Verfahrens erhalten, bei dem

a) in dem Fall, in dem in der Formel (I) X S ist und R⁴ andere Bedeutungen als "Alkoxy" und "Dialkylamino" in den Definitionen hat, wobei in diesem Fall in der nachstehenden Formel (II) R⁴ durch das Symbol R⁷ ersetzt ist, vorausgesetzt, daß die zwei Substituenten R⁷ nicht gleichzeitig Wasserstoff sind,



in der R¹, R², R³, W¹ und A die angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (III)

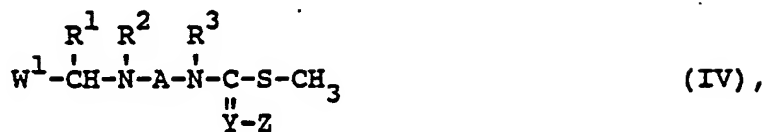


in der Y, Z und R⁷ die angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart inerter Lösungsmittel umgesetzt

werden, oder

b) in dem Fall, in dem in der Formel (I) $X - \underset{\text{R}}{\overset{\text{S}}{\text{N}}}$ -

ist, Verbindungen der Formel (IV)



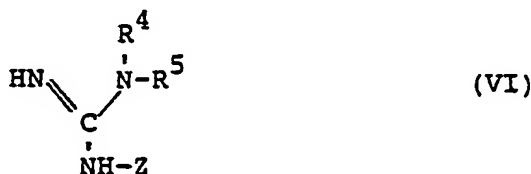
in der R^1 , R^2 , R^3 , Y , Z , W^1 und A die angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (V)



in der R^4 und R^5 die angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart inerter Lösungsmittel umgesetzt werden, oder

c) in dem Fall, in dem in der Formel (I) $X - \underset{\text{R}}{\overset{\text{S}}{\text{N}}}$ -

ist und Y N ist, oben erwähnte Verbindungen der Formel (II) mit Verbindungen der Formel (VI)



in der R^4 , R^5 und Z die angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart inerter Lösungsmittel umgesetzt werden, oder

d) in dem Fall, in dem in der Formel (I) $\text{Y} = \underset{\text{R}^6}{\overset{\text{C}}{\text{C}}}$ -ist

, X eine Einfachbindung ist und R^4 durch das oben bezeichnete Symbol R^7 ersetzt ist, oben erwähnte Verbindungen der Formel (II) mit Verbindungen der Formel (VII)



in der R^6 , R^7 und Z die angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart inerter Lösungsmittel umgesetzt werden, oder

e) in dem Fall, in dem in der Formel (I) X S ist und R^4 andere Bedeutungen als "Wasserstoff", "Alkoxy" und "Dialkylamino" in den Definitionen hat, wobei in diesem Fall in der nachstehenden Formel (IX) R^4 durch das Symbol R^8 ersetzt ist, Verbindungen der Formel (VIII)



in der R^1 , R^2 , R^3 , Y , Z und W^1 die angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (IX)

Hal-R^8 (IX),

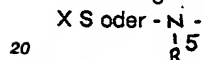
in der R^8 die angegebene Bedeutung hat und Hal ein Halogen bezeichnet, in Gegenwart inerter

Lösungsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt werden.

- Die neuen Alkylendiamine zeigen potente insektizide Eigenschaften, insbesondere gegen saugende Insekten, wie sie typisch durch Insekten der Gattung Hemiptera repräsentiert werden, etwa durch Blattläuse, Latementträger, Wanzen und Heuschrecken, die infolge einer Langzeit-Anwendung Resistenz gegen Organophosphat- und Carbamat-Insektizide erworben haben. Die Eignung der erfindungsgemäßen Alkylendiamine der allgemeinen Formel (I) als potente Insektizide war überraschend. Die insektizide Wirkung strukturverwandter Verbindungen ist bislang nicht bekannt geworden.

Unter den neuen erfindungsgemäßen Alkylendiaminen der Formel (I) sind bevorzugte Verbindungen solche, in denen

- 10 W¹ eine 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe mit 1 bis 3 Hetero-Atomen ausgewählt aus O, S und N, von denen wenigstens eines N ist, bezeichnet, wobei die Gruppe W¹ gegebenenfalls durch wenigstens einen Substituenten ausgewählt aus Halogen, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Alkylthio, C₁₋₄-Halogenoalkyl und C₁₋₄-Halogenalkoxy substituiert ist, und R¹, R² und R³ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl bezeichnen,
- 15 R⁴ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, C₆₋₁₀-Aryl, Benzyl, Phenethyl, C₁₋₄-Alkoxy, Dialkylamino mit insgesamt 2 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 2 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, Alkylthioalkyl mit insgesamt 2 bis 4 Kohlenstoff-Atomen oder eine Gruppe der Formel -CH₂-W² bezeichnet, in der W² die gleichen Bedeutungen hat, wie sie oben für W¹ angegeben sind,



bezeichnet, worin R⁵ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl bezeichnet, wobei in dem Fall, in dem X - $\begin{array}{c} \text{N} - \\ | \\ \text{R}^5 \end{array}$ ist, die Gruppe



- 30 in der Formel (I) die gleiche Bedeutung wie die Gruppe



in der Formel (I) haben kann, Y N oder $\begin{array}{c} \text{C} - \\ | \\ \text{R}^6 \end{array}$

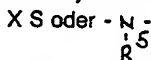
- 40 bezeichnet, worin R⁶ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, C₆₋₁₀-Aryl, C₁₋₄-Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl mit C₁₋₄-Alkoxy oder Cyano bezeichnet,

Z Cyano oder Nitro bezeichnet und

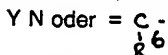
A Ethylen, das gegebenenfalls durch Methyl substituiert sein kann, oder Trimethylen, das gegebenenfalls durch Methyl substituiert sein kann, bezeichnet.

Ganz besonders bevorzugte neue Alkylendiamine der Formel (I) sind diejenigen, in denen

- 45 R¹, R² und R³ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bezeichnen, R⁴ ein Wasserstoff-Atom, Methyl, Ethyl, Phenyl, Benzyl, Methoxy, Dimethylamino, 1-Ethoxyethyl, 1-Ethylthioethyl oder 2-Chloro-5-pyridylmethyl bezeichnet,



- 50 bezeichnet, worin R⁵ Wasserstoff oder Methyl bezeichnet,



bezeichnet, worin R⁶ Wasserstoff, Methyl, Phenyl, Acetyl, Ethoxycarbonyl oder Cyano bezeichnet,

Z Cyano oder Nitro bezeichnet,

- 55 W¹ eine 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe mit 1 bis 2 Hetero-Atomen ausgewählt aus O, S und N,

von denen wenigstens eines N ist, bezeichnet, wobei die Gruppe W¹ gegebenenfalls durch wenigstens einen Substituenten ausgewählt aus Fluoro, Chloro, Bromo, Methyl, Methoxy, Methylthio, Trifluoromethyl und Trifluoromethoxy substituiert ist, und A Ethylen oder Trimethylen bezeichnet.

5 Zu speziellen Beispielen für die Verbindungen der Formel (I) zählen unter anderem:

N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N-methyl-N'-(1-methylthio-2-nitrovinyl)ethyldiamin,

N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N-ethyl-N'-(1-methylthio-2-nitrovinyl)ethyldiamin,

N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N'-(1-mercapto-2-nitrovinyl)ethyldiamin,

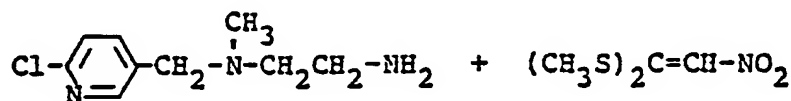
N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N'-(1-mercapto-2-nitrovinyl)trimethyldiamin,

10 N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N-methyl-N'-(1-ethylthio-2-nitrovinyl)ethyldiamin und

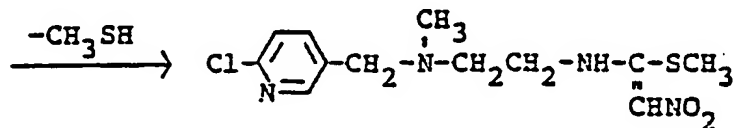
N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N-methyl-N'-(1-propylthio-2-nitrovinyl)ethyldiamin.

Wenn in dem Verfahren a) N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N-methylethyldiamin und 1-Nitro-2,2-bis-(methylthio)-ethylen, beispielsweise, als Ausgangsstoffe eingesetzt werden, wird das Verfahren durch das folgende Reaktionsschema dargestellt:

15



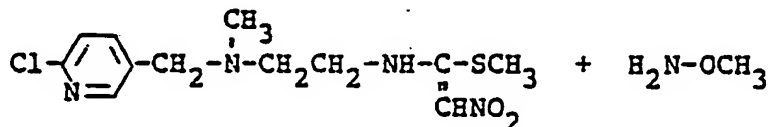
20



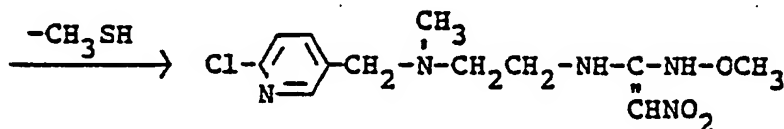
25

Wenn im Verfahren b) N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N-methyl-N'-(1-methylthio-2-nitrovinyl)ethyldiamin und O-Methylhydroxylamin, beispielsweise, als Ausgangsstoffe eingesetzt werden, wird das Verfahren durch das folgende Reaktionsschema dargestellt:

30



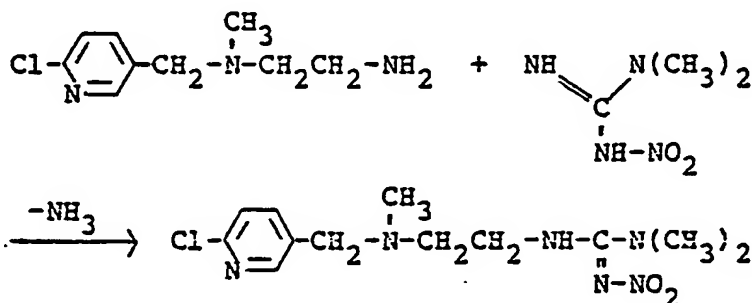
35



40

Wenn in dem Verfahren c) N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N-methylethyldiamin und N,N-Dimethylnitroguanidin, beispielsweise, als Ausgangsstoffe eingesetzt werden, wird das Verfahren durch das folgende Reaktionsschema dargestellt:

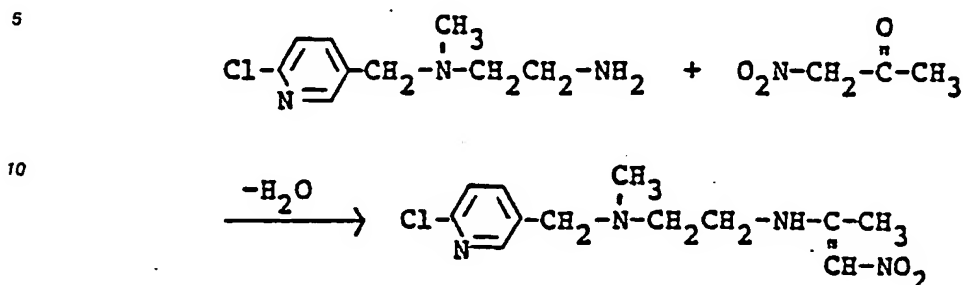
45



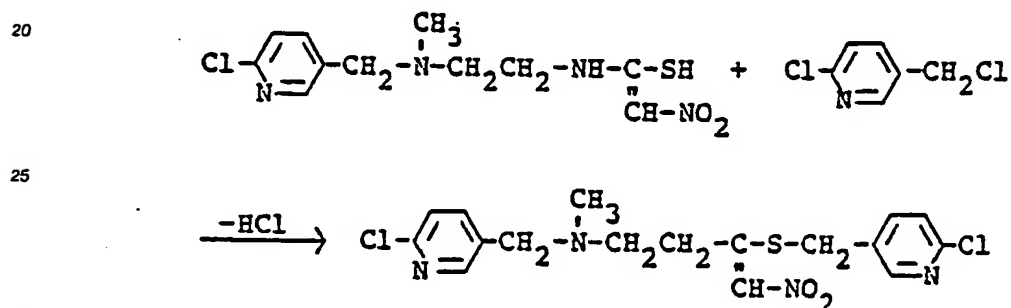
50

55

Wenn in dem Verfahren d) N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N-methylethylendiamin und Nitroaceton, beispielsweise, als Ausgangsstoffe eingesetzt werden, wird das Verfahren durch das folgende Reaktionsschema dargestellt:



¹⁵ Wenn in dem Verfahren e) N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N'-(1-mercapto-2-nitrovinyl)ethylendiamin und 2-Chloro-5-chloromethylpyridin, beispielsweise, als Ausgangsstoffe eingesetzt werden, wird das Verfahren durch das folgende Reaktionsschema dargestellt:



Unter den als Ausgangsstoffen in dem Verfahren a) eingesetzten Verbindungen der Formel (II) sind Verbindungen auf der Grundlage der obigen Definitionen für R^1 , R^2 , R^3 , W^1 und A, vorzugsweise der obigen bevorzugten Definitionen, zu verstehen.

Die Verbindungen der Formel (II) umfassen sowohl neue als auch bekannte Verbindungen und können
35 beispielsweise mittels des nachstehenden allgemeinen Verfahrens synthetisiert werden.

Verfahren f)

40 Ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (II) umfaßt die Reaktion einer Verbindung der Formel



in der R¹, W¹ und Hal die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel R²-NH-A-NH-R³ (XI),

50 in der \mathbb{R}^2 , \mathbb{R}^3 und A die im Vorstehenden angegebenen Bedeutungen haben.

Die Verbindungen der Formel (X) als Ausgangsstoffe in dem Verfahren f) sind bereits in den von der Anmelderin der vorliegenden Anmeldung eingereichten JP-Patentanmeldungen 26020/1984 (JP-OS 172976/1985), 72966/1984 (JP-OS 218386/1985), 132943/1984 (JP-OS 12682/1986), 18627/1985, 18628/1985, 23683/1985, 106853/1985 und 106854/1985 offenbart.

55 Die Verbindungen der Formel (XI) als Ausgangsstoffe waren auf dem Gebiet der organischen Chemie vor der Einreichung der vorliegenden Anmeldung bekannt. Beispielsweise ist N-Methylethylendiamin aus J. Am. Chem. Soc. 73, Seiten 1370-1371 (1951), bekannt.

Das vorstehende Verfahren f) kann in einfacher Weise so durchgeführt werden, wie es in nachstehend angegebenen Beispielen aufgezeigt ist, und die als Ausgangsstoff in dem Verfahren a) erwünschte Verbindung der Formel (II) kann dabei erhalten werden.

Spezielle Beispiele für die Verbindungen der Formel (II) sind

- 5 N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N-methylethylendiamin,
N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N-ethylethylendiamin,
N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin und
N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)trimethylendiamin.

- 10 In gleicher Weise sind in dem Verfahren a) als Ausgangsverbindungen der Formel (III) Verbindungen auf der Grundlage der Definitionen für R⁷, Y und Z, vorzugsweise der obigen bevorzugten Definitionen für Y und Z und der bevorzugten Definition für R⁴ als R⁷, zu verstehen.

Die Verbindungen der Formel (III) umfassen bekannte Verbindungen, die bereits in den von der Anmelderin der vorliegenden Anmeldung eingereichten JP-Patentanmeldungen 219082/1985 und 48629/1986 beschrieben sind. Zu speziellen Beispielen zählen

- 15 1-Nitro-2,2-bis(methylthio)ethylen,
1-Nitro-2,2-bis(ethylthio)ethylen und Dimethylcyanodithioimidcarbonat.

Die Verbindung der Formel (III) kann in dem Fall, in dem einer der beiden Substituenten R⁷ Wasserstoff ist, durch die folgenden Grenzstrukturen bezeichnet werden.

20



- 25 Speziell entspricht eine Verbindung mit der obigen rechten Formel in dem Fall, in dem Z Nitro ist und Y -CH= ist, genau einem Ester der Nitrodithioessigsäure, die eine bekannte, in Chem. Ber. 100, Seite 591, beschriebene Verbindung ist.

Unter den als Ausgangsstoffen in dem Verfahren b) eingesetzten Verbindungen der Formel (IV) sind Verbindungen auf der Grundlage der obigen Definitionen für R¹, R², R³, Y, Z, W¹ und A, vorzugsweise der obigen bevorzugten Definitionen für R¹, R², R³, Y, Z, W¹ und A zu verstehen.

- 30 Die meisten der Verbindungen der Formel (IV) werden von den Verbindungen der Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung mitumfaßt, die mittels des oben angegebenen Verfahrens a) synthetisiert werden.

Unter den Verbindungen der Formel (V), die in gleicher Weise Ausgangsstoffe sind, sind Verbindungen auf der Grundlage der obigen Definitionen für R⁴ und R⁵, vorzugsweise der obigen bevorzugten Definitionen für R⁴ und R⁵, zu verstehen.

- 35 Die Verbindungen der Formel (V) sind auf dem Gebiet der organischen Chemie wohlbekannt.

Die als Ausgangsstoffe in dem Verfahren c) eingesetzten Verbindungen der Formel (II) sind mit den im vorstehenden Verfahren a) eingesetzten Verbindungen der Formel (II) synonym.

- 40 In gleicher Weise bezeichnen die Verbindungen der Formel (VI) als Ausgangsstoffe Verbindungen auf der Grundlage der obigen Definitionen für R⁴, R⁵ und Z, vorzugsweise der obigen bevorzugten Definitionen für R⁴, R⁵ und Z.

Die Verbindungen der Formel (VII) sind auf dem Gebiet der organischen Chemie wohlbekannt, und zu speziellen Beispielen zählen Nitroguanidin und Cyanoguanidin. N-Substitutionsprodukte dieser Verbindungen sind ebenfalls bekannte Verbindungen, die beispielsweise in der US-PS 2 559 085, J. Am. Chem. Soc. 71, Seiten 1986-1970 (1949) und der GB-PS 599 722 beschrieben sind.

- 45 Die Verbindungen der Formel (II) als Ausgangsstoffe in dem Verfahren d) sind mit den Verbindungen der Formel (II) in Verfahren a) synonym.

In gleicher Weise bezeichnen die als Ausgangsstoffe eingesetzten Verbindungen der Formel (VII) Verbindungen auf der Grundlage der obigen Definitionen für R⁶, R⁷ und Z, vorzugsweise der obigen bevorzugten Definitionen für R⁶, R⁷ und Z.

- 50 Die Verbindungen der Formel (VII) umfassen bekannte Verbindungen und sind beispielsweise beschrieben in Synthesis 1979, Seiten 295-296, und J. Org. Chem. 20, Seiten 927-936 (1955). Spezielle Beispiele sind 1-Nitro-2-propanon, 2-Nitroacetophenon und 3-Nitro-2-butanon.

- Die Verbindungen der Formel (VIII) als Ausgangsstoffe in dem Verfahren e) bezeichnen Verbindungen auf der Grundlage der obigen Definitionen für R¹, R², R³, Y, Z und W¹, vorzugsweise der obigen bevorzugten Definitionen für diese Symbole.

Die Verbindungen der Formel (VIII) werden von den durch die Formel (I) bezeichneten Verbindungen der vorliegenden Erfindung umfaßt, die mittels des Verfahrens a) hergestellt werden.

Die in gleicher Weise als Ausgangsstoffe eingesetzten Verbindungen der Formel (IX) bezeichnen Verbindungen auf der Grundlage der obigen Definitionen für R^8 und Hal, vorzugsweise der obigen bevorzugten Definitionen für R^4 , das R^8 entspricht, und von Chloro und Bromo für Hal.

Spezielle Beispiele für die Verbindungen der Formel (IX) sind Benzylchlorid und 2-Chloro-5-chloromethylpyridin.

Für die praktische Durchführung des Verfahrens a) lassen sich sämtliche für die Umsetzung inerten organischen Lösungsmittel als geeignete Verdünnungsmittel anführen.

Zu Beispielen für solche Verdünnungsmittel zählen Wasser, aliphatische, alicyclische oder aromatische (gegebenenfalls chlorierte) Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid, Trichloroethylen und Chlorbenzol; Ether wie Diethylether, Methylethylether, Di-isopropylether, Dibutylether, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran; Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisopropylketon und Methylisobutylketon; Nitrile wie Acetonitril, Propionitril und Acrylnitril; Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, Butanol und Ethylenglycol; Ester wie Ethylacetat und Amylacetat; Säureamide wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid; Sulfone und Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan; und Basen wie Pyridin.

Das Verfahren a) kann in einem Temperaturbereich von beträchtlicher Breite durchgeführt werden, beispielsweise bei Temperaturen zwischen etwa 0 °C und etwa 100 °C, vorzugsweise zwischen etwa 20 °C und etwa 80 °C.

Die Reaktion wird zweckmäßigerweise unter Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch ist es auch möglich, bei erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens a) können die gewünschten Verbindungen der Formel (I) dadurch erhalten werden, daß 1 mol der Verbindung der Formel (II) und 1 mol oder geringfügig mehr als 1 mol der Verbindung der Formel (III), beispielsweise unter Rückfluß, in einem inerten Lösungsmittel erhitzt werden, bis die Entwicklung von Mercaptan aufhört.

Für die praktische Durchführung des Verfahrens b) können die gleichen für die Umsetzung inerten Lösungsmittel, wie sie im Vorstehenden für das Verfahren a) beispielhaft genannt wurden, angeführt werden.

Das Verfahren b) kann in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden, beispielsweise bei einer Temperatur zwischen etwa 0 °C und etwa 150 °C, vorzugsweise zwischen etwa 20 °C und etwa 90 °C.

Vorzugsweise wird die Reaktion unter Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch kann sie auch unter erhöhtem oder vermindertem Druck durchgeführt werden.

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens b) können die gewünschten Verbindungen der Formel (I) durch Erhitzen der Verbindung der Formel (IV) und der Verbindungen der Formel (V) unter Rückfluß in einem inerten Lösungsmittel in gleicher Weise wie im Verfahren a) erhalten werden.

Für die praktische Durchführung des Verfahrens c) können die gleichen inerten Lösungsmittel, wie sie im Vorstehenden für das Verfahren a) beispielhaft genannt wurden, als geeignete Verdünnungsmittel angeführt werden.

Das Verfahren c) kann in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden, beispielsweise bei Temperaturen zwischen etwa 0 °C und etwa 150 °C, vorzugsweise zwischen etwa 20 °C und etwa 90 °C.

Vorzugsweise wird die Reaktion unter Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch kann sie auch unter erhöhtem oder vermindertem Druck durchgeführt werden.

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens c) können die gewünschten Verbindungen der Formel (I) dadurch erhalten werden, daß 1 mol der Verbindung der Formel (II) und 1 mol oder geringfügig mehr als 1 mol der Verbindung der Formel (VI), beispielsweise in einem für die Umsetzung inerten Lösungsmittel und, entsprechend den Erfordernissen, unter sauren Bedingungen, umgesetzt werden.

Für die praktische Durchführung des Verfahrens d) können die gleichen inerten Lösungsmittel, wie sie im Vorstehenden für das Verfahren a) beispielhaft genannt wurden, als geeignete Verdünnungsmittel angeführt werden.

Das Verfahren d) kann in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden, beispielsweise bei Temperaturen zwischen etwa 0 °C und etwa 150 °C, vorzugsweise zwischen etwa 20 °C und etwa 100 °C.

Vorzugsweise wird die Reaktion unter Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch kann sie auch unter erhöhtem oder vermindertem Druck durchgeführt werden.

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens d) können die gewünschten Verbindungen der Formel (I) dadurch erhalten werden, daß 1 mol der Verbindungen der Formel (II) und 1 mol oder geringfügig mehr als 1 mol der Verbindungen der Formel (VII), beispielsweise unter Rückfluß in einem für die Umsetzung inerten Lösungsmittel erhitzt werden, wobei das Nebenprodukt Wasser entfernt wird.

Für die praktische Durchführung des Verfahrens e) können die gleichen inerten Lösungsmittel, wie sie im Vorstehenden für das Verfahren a) beispielhaft genannt wurden, als geeignete Verdünnungsmittel angeführt werden.

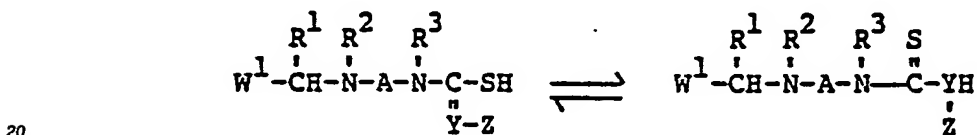
Das Verfahren e) kann in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden, beispielsweise bei 5 Temperaturen zwischen etwa 0 °C und etwa 150 °C, vorzugsweise zwischen etwa 20 °C und etwa 80 °C.

Vorzugsweise wird die Reaktion unter Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch kann sie auch unter erhöhtem oder vermindertem Druck durchgeführt werden.

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens e) können die gewünschten Verbindungen der Formel (I) dadurch erhalten werden, daß 1 mol der Verbindungen der Formel (VIII) und 1 mol oder geringfügig 10 mehr als 1 mol der Verbindungen der Formel (IX), beispielsweise in einem inerten Lösungsmittel, vorzugsweise in Gegenwart einer Base, umgesetzt werden.

In dem Fall, in dem die Gruppe -X-R⁴ in den Verbindungen der Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung -SH ist, können die Verbindungen durch die folgenden tautomeren Resonanzstrukturen bezeichnet werden.

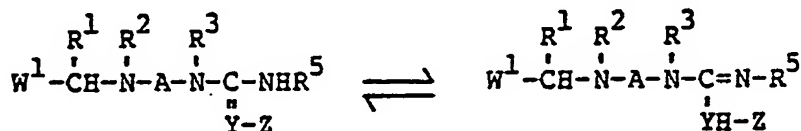
15



20

Weiterhin können in dem Fall, in dem die Gruppe -X-R⁴ -NHR⁵ ist, die Verbindungen der vorliegenden Erfindung durch die folgenden tautomeren Resonanzstrukturen bezeichnet werden.

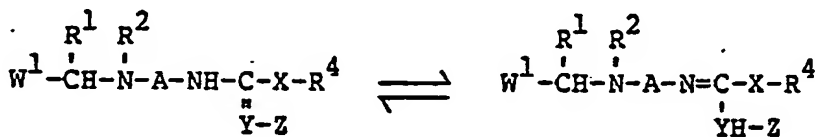
25



30

In dem Fall, in dem die Gruppe R³ H ist, können die Verbindungen der vorliegenden Erfindung durch die folgenden tautomeren Resonanzstrukturen bezeichnet werden.

35



Die Wirkstoffe gemäß Formel (I) werden von Pflanzen gut vertragen, haben einen günstigen Wert der 40 Toxizität gegenüber warmblütigen Tieren und lassen sich einsetzen zur Bekämpfung von Arthropoden-Schädlingen, insbesondere von Insekten, die in der Land- und Forstwirtschaft, bei Lagerprodukten und -materialien und auf dem Gebiet der Hygiene auftreten. Sie sind gegenüber normal empfindlichen und resistenten Species sowie gegen alle oder einige Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben genannten Schädlingen zählen:

- 45 Aus der Klasse der Isopoda beispielsweise
Oniscus asellus,
Armadillidium vulgare und *Porcellio scaber*;
 aus der Klasse der Diplopoda beispielsweise
Blaniulus guttulatus;
 50 aus der Klasse der Chilopoda beispielsweise
Geophilus carpophagus und *Scutigera spec.*;
 aus der Klasse der Symphyla beispielsweise
Scutigera immaculata;
 aus der Ordnung der Thysanura beispielsweise
 55 *Lepisma saccharina*;
 aus der Ordnung der Collembola beispielsweise
Onychiurus armatus;
 aus der Ordnung der Orthoptera beispielsweise

- Blatta orientalis*,
Periplaneta americana,
Leucophaea maderae,
Blatella germanica,
5 *Acheta domesticus*,
Gryllotalpa spp.,
Locusta migratoria migratorioides,
Melanoplus differentialis und *Schistocerca gregaria*;
aus der Ordnung der Dermaptera beispielsweise
10 *Forficula auricularia*,
aus der Ordnung der Isoptera beispielsweise
Reticulitermes spp.;
aus der Ordnung der Anoplura beispielsweise
Phylloxera vastatrix,
15 *Pemphigus* spp.,
Pediculus humanus corporis,
Haematopinus spp. und *Linognathus* spp.;
aus der Ordnung der Mallophaga beispielsweise
Trichodectes spp. und *Damalinea* spp.;
20 aus der Ordnung der Thysanoptera beispielsweise
Hercinothrips femoralis und *Thrips tabaci*;
aus der Ordnung der Heteroptera beispielsweise
Eurygaster spp.,
Dysdercus intermedius,
25 *Piesma quadrata*,
Cimex lectularius,
Rhodnius prolixus und *Triatoma* spp.;
aus der Ordnung der Homoptera beispielsweise
Aleurodes brassicae,
30 *Bemisia tabaci*,
Trialeurodes vaporariorum,
Aphis gossypii,
Brevicoryne brassicae,
Cryptomyzus ribis,
35 *Aphis fabae*,
Doralis pomi,
Eriosoma lanigerum,
Hyalopterus arundinis,
Macrosiphum avenae,
40 *Myzus* spp.,
Phorodon humuli,
Rhopalosiphum padi,
Empoasca spp.,
Euscelis bilobatus,
45 *Nephotettix cincticeps*,
Lecanium corni,
Saissetia oleae,
Laodelphax striatellus,
Nilaparvata lugens,
50 *Aonidiella aurantii*,
Aspidiotus hederae,
Pseudococcus spp. und *Psylla* spp.;
aus der Ordnung der Lepidoptera beispielsweise
Pectinophora gossypiella,
55 *Bupalus piniarius*,
Cheimatobia brumata,
Lithocolletis blancardella,
Hyponomeuta padella,

- Plutella maculipennis,
- Malacosoma neustria,
- Euproctis chrysorrhoea,
- Lymantria spp.,
- 5 Bucculatrix thurberiella,
- Phyllocnistis citrella,
- Agrotis spp.,
- Euxoa spp.,
- Feltia spp.,
- 10 Earias insulana,
- Heliothis spp.,
- Spodoptera exigua,
- Mamestra brassicae,
- Panolis flammea,
- 15 Prodenia litura,
- Spodoptera spp.,
- Trichoplusia ni,
- Carpocapsa pomonella,
- Pieris spp.,
- 20 Chilo spp.,
- Pyrausta nubilalis,
- Ephestia kuehniella,
- Galleria mellonella,
- Cacoecia podana,
- 25 Capua reticulana,
- Choristoneura fumiferana,
- Clysia ambiguella,
- Homona magnanima und Tortrix viridana;
- aus der Ordnung der Coleoptera beispielsweise
- 30 Anobium punctatum,
- Rhizopertha dominica,
- Acanthoscelides obtectus,
- Hylotrupes bajulus,
- Agelastica alni,
- 35 Leptinotarsa decemlineata,
- Phaedon cochleariae,
- Diabrotica spp.,
- Psylliodes chrysocephala,
- Epilachna varivestis,
- 40 Atomaria spp.,
- Oryzaephilus surinamensis,
- Anthonomus spp.,
- Sitophilus spp.,
- Otiorhynchus sulcatus,
- 45 Cosmopolites sordidus,
- Ceuthorrhynchus assimilis,
- Hypera postica,
- Dermestes spp.,
- Trogoderma spp.,
- 50 Anthrenus spp.,
- Attagenus spp.,
- Lyctus spp.,
- Meligethes aeneus,
- Niptus hololeucus,
- 55 Gibbium psyllioides,
- Tribolium spp.,
- Tenebrio molitor,
- Agriotes spp.,

- Conoderus spp.,
 Melolontha melolontha,
 Amphimallon solstitialis und Costelytra zealandica;
 aus der Ordnung der Hymenoptera beispielsweise
- 5 Diprion spp.,
 Hoplocampa spp.,
 Lasius spp.,
 Monomorium pharaonis und Vespa spp.;
 aus der Ordnung der Diptera beispielsweise
- 10 Aedes spp.,
 Anopheles spp.,
 Culex spp.,
 Drosophila melanogaster,
 Musca spp.,
- 15 Fannia spp.,
 Calliphora erythrocephala,
 Lucilia spp.,
 Chrysomyia spp.,
 Cuterebra spp.,
- 20 Gastrophilus spp.,
 Hyppobosca spp.,
 Stomoxys spp.,
 Oestrus spp.,
 Hypoderma spp.,
- 25 Tabanus spp.,
 Tannia spp.,
 Bibio hortulanus,
 Oscinella frit,
 Phorbia spp.,
- 30 Pegomyia hyoscamii,
 Ceratitis capitata,
 Dacus oleae und Tipula paludosa.

Auf dem Gebiet der Veterinärmedizin sind die neuen Verbindungen der vorliegenden Erfindung gegen verschiedene schädliche Tierparasiten (innere und äußere Parasiten) wie Insekten und Würmer wirksam.

- 35 Beispielen für solche Tierparasiten sind Insekten wie
 Gastrophilus spp.,
 Stomoxys spp.,
 Trichodectes spp.,
 Rhodnius spp. und
- 40 Ctenocephalidex canis.

Die aktiven Verbindungen können in gebräuchliche Formulierungen überführt werden, etwa Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulat, Aerosole, mit dem Wirkstoff der Formel (I) imprägnierte natürliche oder synthetische Stoffe, sehr feine Kapseln in polymeren Substanzen, Überzugsmassen zur Verwendung auf Saatgut (Belzmittel) sowie Formulierungen für den Einsatz mit

45 Verbrennungseinrichtungen wie Räucherpatronen, Räucherboxen und Räucherschlangen sowie für die kalte Vernebelung und die warme Vernebelung nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren.

Diese Formulierungen können in bekannter Weise hergestellt werden, beispielsweise durch Vermischen der Wirkstoff mit Streckmitteln, das heißt mit flüssigen oder verflüssigten gasförmigen oder festen Verdünnungsmitteln oder Trägern, gegebenenfalls unter Verwendung grenzflächenaktiver Mittel, das heißt

50 von Emulgatoren und/oder Dispergiernmitteln und/oder schaumbildenden Mitteln. Bei Verwendung von Wasser als Streckmittel können organische Lösungsmittel beispielsweise als Hilfslösungsmittel verwendet werden.

Als flüssige Lösungsmittel, Verdünnungsmittel oder Träger vorzugsweise geeignet sind aromatische Kohlenwasserstoffe wie Xylol, Toluol oder Alkyl-naphthaline, chlorierte aromatische oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzole, Chloroethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, beispielsweise Mineralöl-Fractionen, Alkohole wie Butanol oder
 5 Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon oder stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid sowie auch Wasser.

Unter verflüssigten gasförmigen Verdünnungsmitteln oder Trägern sind Flüssigkeiten zu verstehen, die bei normaler Temperatur und normalem Druck gasförmig wären, beispielsweise Aerosol-Treibmittel wie
 10 halogenierte Kohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid.

Als feste Träger verwendbar sind gemahlene natürliche Minerale wie Kaoline, Tone, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgite, Montmorillonit oder Diatomeenerde und gemahlene synthetische Minerale wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silicate. Als feste Träger für Granulat können zerkleinerte und fraktionierte Natursteinmaterialien verwendet werden, etwa Calcit, Marmor, Bimsstein, Sepiolith und Dolomit
 15 sowie synthetisches Granulat aus anorganischen und organischen Mehlen und Granulat aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel.

Als emulgierende und/oder schaubildende Mittel können nicht-ionische und anionische Emulgatoren wie Polyoxyethylenfettsäureester, Polyoxyethylenfettalkoholether, beispielsweise Alkylaryl-polyglycol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Albumin-Hydrolyseprodukte verwendet werden. Zu Dispergiermitteln zählen beispielsweise Ligninsulfite-Ablaugen und Methylcellulose.
 20

Haftmittel wie Carboxymethylcellulose und natürliche und synthetische Polymere in Form von Pulvern, Granulat oder Latices wie Gummi arabicum, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat können bei der Formulierung verwendet werden.

Es ist möglich, bei der Herstellung der Formulierungen farbgebende Mittel, etwa anorganische Pigmente wie beispielsweise Eisenoxid, Titanoxid und Preußisch blau und organische Farbstoffe wie Alizarin-Farbstoffe, Azo-Farbstoffe oder Metallphthalocyanin-Farbstoffe, sowie Spuren-Nährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Cobalt, Molybdän und Zink zu verwenden.
 25

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-%, des Wirkstoffs der allgemeinen Formel (I).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie den aus diesen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen im Gemisch mit anderen Wirkstoffen vorliegen, etwa mit Insektiziden, Ködern, Sterilisierungsmitteln, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, Wachstumsregulatoren oder Herbiziden. Zu den Insektiziden gehören beispielsweise Phosphate, Carbamate, Carboxylate, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe und von Mikroorganismen erzeugte
 35 Substanzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) können weiterhin in ihren handelsüblichen Formulierungen oder den aus diesen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen im Gemisch mit synergistischen Mitteln vorliegen. Synergistische Mittel sind Verbindungen die die Wirkung der aktiven Verbindungen steigern, ohne daß es für das zugesetzte synergistische Mittel erforderlich ist, selbst aktiv zu sein.

Der Gehalt des Wirkstoffs in den aus den im Handel erhältlichen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen kann innerhalb weiter Grenzen variieren.
 40

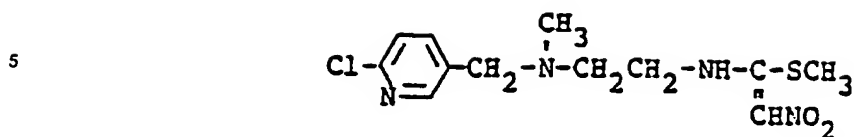
Die Konzentration des Wirkstoffs in den Anwendungsformen kann 0,0000001 bis 100 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-%.

Die Verbindungen werden in üblicher Weise in einer den Anwendungsformen angemessenen Form zur
 45 Anwendung gebracht.

Bei der Verwendung gegen Hygiene-Schädlinge und Schädlinge in Produkt-Vorräten zeichnen sich die Wirkstoffe durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie eine gute Beständigkeit gegen Alkali auf gekalkten Unterlagen aus.

Die Herstellung und Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe läßt sich beispielhaft mit Hilfe der
 50 folgenden Beispiele erläutern, soll aber keinesfalls auf diese Beispiele beschränkt bleiben.

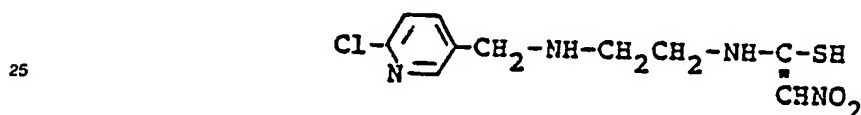
Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

10 (Verbindung Nr. 4)

Eine Mischung von N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N-methylethylendiamin (2,0 g), 1-Nitro-2,2-bis-(methylthio)ethylen (1,7 g) und Ethanol (40 ml) wurde 5 h unter Rühren zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf etwa die Hälfte ihres Volumens eingeeengt und gekühlt. Die ausgefallenen
 15 Kristalle wurden durch Filtration gesammelt, mit einer kleinen Menge Ethanol gewaschen und getrocknet, wonach das gewünschte N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N-methyl-N'-(1-methylthio-2-nitrovinyl)ethylendiamin (1,8 g) mit einem Schmp. 93-95 °C erhalten wurde.

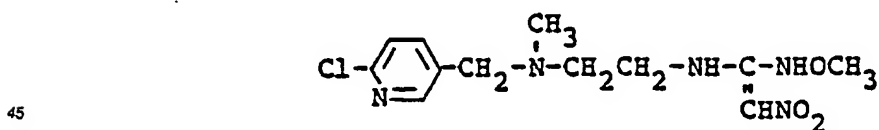
20 Beispiel 2



(Verbindung Nr. 2)

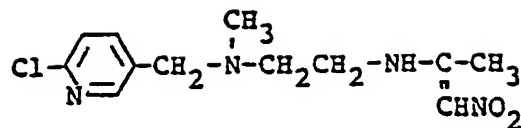
30 N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin (2,0 g) und Methyl-2-nitrodithioacetat (1,7 g) wurden in Methanol (40 ml) gelöst, und die Lösung wurde 1 h im Stickstoff-Strom auf 50 °C erhitzt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur gekühlt, worauf sich Kristalle abschieden. Die Kristalle wurden durch Filtration gesammelt, mit einer kleinen Menge Methanol gewaschen und dann getrocknet, wonach das gewünschte
 35 N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N'-(1-mercapto-2-nitrovinyl)ethylendiamin (1,2 g) mit einem Schmp. 136-137 °C (Zers.) erhalten wurde.

40 Beispiel 3



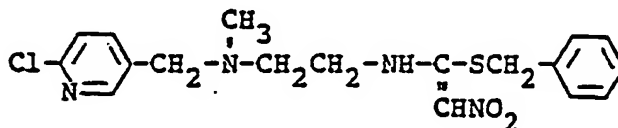
(Verbindung Nr. 26)

50 Zu einer Lösung von 0,95g der im vorstehenden Beispiel 1 synthetisierten Verbindung in 30ml Methanol wurde O-Methylhydroxylamin (0,16 g) hinzugefügt, und die Mischung wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das Ethanol wurde unter vermindertem Druck abgedampft, und der Rückstand wurde durch Silicagel-Säulenchromatographie gereinigt, wonach das gewünschte N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N-methyl-N'-(1-methoxyamino-2-nitrovinyl)-ethylendiamin (0,6 g) mit einem n_D^{20} von 1,5466 erhalten wurde.
 55

Beispiel 4

(Verbindung Nr. 20)

Nitroacetone (1,1 g) und N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N-methylethyldiamin (2,0 g) wurden in Toluol (60 ml) gelöst, und die Lösung wurde 3 h in einem mit einer Wasser-Abtrennvorrichtung ausgerüsteten Kolben zum Rückfluß erhitzt, wobei das durch die Reaktion gebildete Wasser entfernt wurde. Die Toluol-Lösung wurde unter vermindertem Druck konzentriert, und der verbleibende feste Stoff wurde aus Ethanol umkristallisiert, wonach das gewünschte N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N-methyl-N'-(1-methyl-2-nitrovinyl)-ethyldiamin (2,0 g) mit einem Schmp. 78-80 °C erhalten wurde.

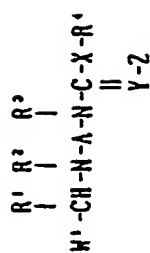
Beispiel 5

(Verbindung Nr. 12)

Die in Beispiel 2 synthetisierte Verbindung (1,4 g) wurde in trockenem Acetonitril (30 ml) gelöst, und Kaliumcarbonat (1,4 g) wurde hinzugefügt. Die Mischung wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde Benzylbromid (0,9 g) zugegeben, und die Mischung wurde 2 h unter Rühren auf 50 °C erhitzt. Die Mischung wurde auf Raumtemperatur gekühlt und zur Neutralisation in Wasser gegossen. Die wäßrige Schicht wurde mit Dichloromethan extrahiert. Das Rohprodukt wurde durch Silicagel-Säulenchromatographie gereinigt, wonach das gewünschte N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N-methyl-N'-(1-benzylthio-2-nitrovinyl)-ethyldiamin (0,3 g) mit einem Schmp. 119-123 °C erhalten wurde.

Verbindungen der Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung, die nach den gleichen Methoden wie in den Beispielen 1 bis 5 hergestellt wurden, sind zusammen mit den in den Beispielen 1 bis 5 erhaltenen Verbindungen in der folgenden Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1




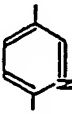
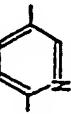
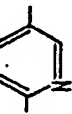
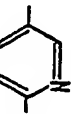
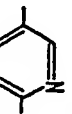

Verb. Nr.	H ¹	R ¹	R ²	A	R ²	Y-Z	X	R ⁴	Physikal. Konstante
1		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	H	=CH-NO ₂	S	-CH ₃	Schmp. 126 ~ 129 °C
2		H	H	-CH ₂ CH ₂ -	H	=CH-NO ₂	S	H	Schmp. 136 ~ 137 °C (zers.)
3		H	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	=CH-NO ₂	S	H	Schmp. 131 ~ 135 °C (zers.)
4		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	H	=CH-NO ₂	S	-CH ₃	Schmp. 93 ~ 95 °C
5		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	H	=CH-NO ₂	S	-CH ₃	
6		H	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ -	H	=CH-NO ₂	S	-CH ₃	
7		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	H	=CH-NO ₂	S	-CH ₃	Schmp. 81 ~ 84 °C

Tabelle 1 - Fortsetzung


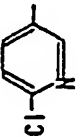
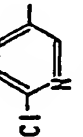
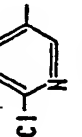
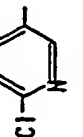

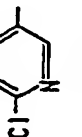

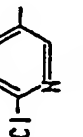
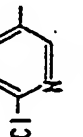
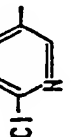
Verb. Nr.	W'	R ¹	R ²	A	R ³	Y-Z	X	R ⁴	Physikal. Konstante
8		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	II	=CH-NO ₂	S	-CH ₃	Schmp. 113 ~ 116 °C
9		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	II	=CH-NO ₂	S	-C ₂ H ₅	Schmp. 65 ~ 67 °C
10		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	II	=CH-NO ₂	S	-C ₂ H ₅ -n	n _D 1.6055
11		II	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	II	=CH-NO ₂	S	-C ₂ H ₅ -iso	n _D 1.6080
12		II	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	II	=CH-NO ₂	S		Schmp. 119 ~ 123 °C
13		H	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ -	II	=CH-NO ₂	S		n _D 1.6273
14		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃	=CH-NO ₂	S	-CH ₃	n _D 1.6273
15		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	II	=CH-NO ₂	NH	H	Schmp. 120 ~ 123 °C
16		II	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	II	=CH-NO ₂	NH	-CH ₃	Schmp. 126 ~ 128 °C

Tabelle 1 - Fortsetzung

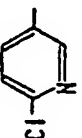
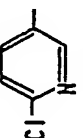
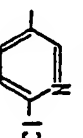

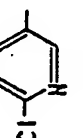
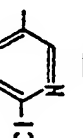

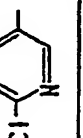
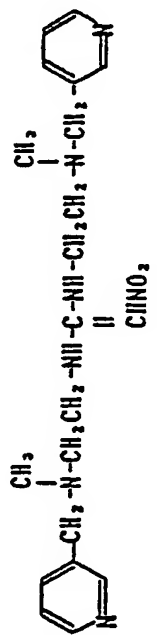
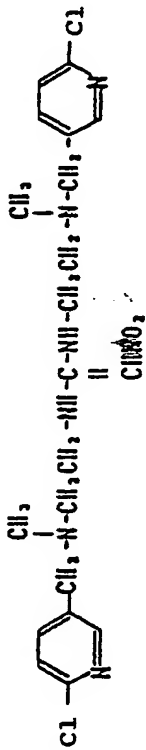
Verb. Nr.	M'	R'	R ²	A	R ³	Y-Z	X	R ⁴	Physikal. Konstante
17		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	II	=CH-NO ₂	N-CH ₃	-CH ₃	Schmp. 79 ~ 86 °C
18		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	II	=CH-NO ₂	NH	-N(CH ₃) ₂	
19		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	II	=CH-NO ₂	NH		Schmp. 179 ~ 182 °C
20		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	II	=CH-NO ₂	-	-CH ₃	Schmp. 78 ~ 80 °C
21		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	II	=CH-NO ₂	-		n _D 1.5685
22		H	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ -	II	=N-CN	S	-CH ₃	n _D 1.5938
23									
24									mp. 124 ~ 127 °C

Tabelle 1 - Fortsetzung



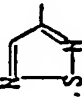

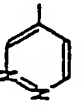
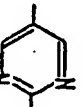
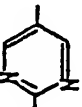
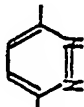
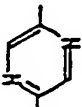
Verb. Nr.	H'	R ¹	R ²	A	R ³	Y-Z	X	R ⁴	Physikal. Konstanten
34		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	II	=CH-NO ₂	S	-CH ₃	
35		II	-C ₂ H ₅	-CH ₂ CH ₂ -	H	=CH-NO ₂	S	-CH ₃	
36		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	II	=CH-NO ₂	S	-CH ₃	
37		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	II	=CH-NO ₂	S	-CH ₃	
38		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	II	=CH-NO ₂	S	-CH ₃	
39		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	H	=CH-NO ₂	S	-CH ₃	
40		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃	=CH-NO ₂	S	-CH ₃	
41		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	II	=CH-NO ₂	S	-CH ₃	
42		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	II	=CH-NO ₂	S	-CH ₃	

Tabelle 1 - Fortsetzung

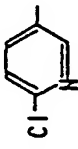
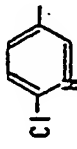


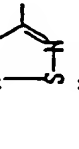

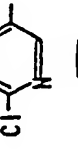
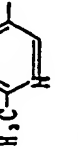


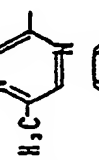
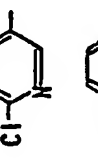
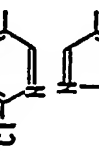
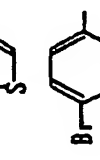


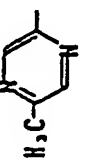

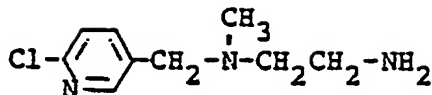
Verb. Nr.	M'	R'	R''	A	R''	Y-Z	X	R'	Physikal. Konstante
43		H	-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-CH ₃	=CH-NO ₂	S	-CH ₃	
44		-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃ CH ₂ -	-CH ₃	=CH-NO ₂	S	-CH ₃	
45		H	-CH ₃	-CH ₃ CH ₂ -	-CH ₃	=CH-NO ₂	NH	H	
46		H	-CH ₃	-CH ₃ CH ₂ -	-CH ₃	=CH-NO ₂	NH	-OCH ₃	
47		H	-CH ₃	-CH ₃ CH ₂ -	-CH ₃	=CH-NO ₂	NH	-C ₂ H ₅ , -iso	
48		H	-CH ₃	-CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	-CH ₃	=CH-NO ₂	NH	-N(CH ₃) ₂	
49		H	-CH ₃	-CH ₃ CH ₂ -	-CH ₃	=N-NO ₂	NH	H	
50		H	-CH ₃	-CH ₃ CH ₂ -	-CH ₃	=N-NO ₂	NH	H	
51		H	-CH ₃	-CH ₃ CH ₂ -	-CH ₃	=N-NO ₂	NH	H	

Tabelle 1 - Fortsetzung

Verb. Nr.	M'	R'	R ²	A	R ³	Y-Z	X	R ⁴	Physikal. Konstanten
52		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	II	=N-HO ₂	NH	H	
53		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	II	=N-HO ₂	NH	H	
54		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	II	$\begin{matrix} \text{CN} \\ \\ \text{=C-CN} \end{matrix}$	S	-CH ₃	
55		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	II	$\begin{matrix} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{=C-CN} \end{matrix}$	S	-CH ₃	
56		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	H	$\begin{matrix} \text{CH} \\ \\ \text{=C-CN} \end{matrix}$	S	-C ₂ H ₅	
57		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	H	=N-CN	S	-CH ₃	
58		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	II	=N-CN	S	-CH ₃	
59		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	H	=N-CN	S	-CH ₃	
60		H	-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	II	=N-CN	S	-CH ₃	

Beispiel 6

Synthese eines Ausgangsstoffs:



Eine Lösung von 2-Chloro-5-chloromethylpyridin (3,2 g) in 30 ml Acetonitril wurde tropfenweise unter gutem Rühren bei 5 °C bis 10 °C zu einer Lösung von N-Methylethylendiamin (7,4 g) in Acetonitril (50 ml) hinzugefügt. Nach der Zugabe wurde die Mischung 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Aus der Mischung wurden zuerst das Acetonitril und dann der Überschuß an N-Methylethylendiamin unter vermindertem Druck abgedampft (wobei die Temperatur der Mischung unter 50 °C gehalten wurde). Dem Rückstand wurde Dichloromethan zugesetzt, und die Mischung wurde zweimal mit einer kleinen Menge Wasser gewaschen und dann getrocknet. Abdampfen des Dichloromethans lieferte das gewünschte N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N-methylethylendiamin (2,7 g) als farbloses Öl mit einem n_D^{22} von 1,5584.

Biologische TestsBeispiel 7

Test mit gegen Organophosphor-Mittel resistenten Nephrotettix cincticeps:

Herstellung einer Test-Chemikalie:

Lösungsmittel:	Xylol	3 Gew.-Teile
Emulgator:	Polyoxyethylen-alkylphenylether	1 Gew.-Teil

Zur Herstellung einer Formulierung eines geeigneten Wirkstoffs wurde 1 Gew.-Teil des Wirkstoffs mit der oben bezeichneten Menge Lösungsmittel, das die oben angegebene Menge Emulgator enthielt, vermischt. Die Mischung wurde mit Wasser auf eine vorher festgesetzte Konzentration verdünnt.

Test-Verfahren:

Eine Wasser-Verdünnung jedes Wirkstoffes mit einer vorher festgelegten Konzentration, die wie oben beschrieben hergestellt worden war, wurde auf Reispflanzen von etwa 10 cm Höhe, die jeweils in Töpfen von 12 cm Durchmesser gezogen worden waren, in einer Menge von 10 ml pro Topf gesprüht. Die aufgesprühte Chemikalie wurde trocknen gelassen, und über jeden der Töpfe wurde ein Drahtkorb von 7 cm Durchmesser und einer Höhe von 14 cm gestülpt, und 30 ausgewachsene weibliche Exemplare von Nephrotettix cincticeps, die gegen Organophosphat-Chemikalien Resistenz zeigten, wurden unter dem Drahtkorb ausgesetzt. Die Töpfe wurden jeweils in einen Raum mit konstanter Temperatur gestellt, und zwei Tage später wurde die Zahl der toten Insekten bestimmt, und die Abtötungsrate wurde berechnet.

In diesem Test zeigten beispielsweise die Verbindungen Nr. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 18, 19, 20, 22, 24 und 25 eine Abtötungsrate von 100 % bei einer Wirkstoff-Konzentration von 200 ppm.

Beispiel 8Test mit Latementträgern5 Test-Verfahren:

Eine Wasser-Verdünnung jeder der aktiven Verbindungen mit einer vorher festgelegten Konzentration, die wie in Beispiel 7 beschrieben hergestellt worden war, wurde auf Reispflanzen von etwa 10 cm Höhe, die jeweils in Töpfen von 12 cm Durchmesser gezogen worden waren, in einer Menge von 10 ml pro Topf
 10 gesprüht. Die aufgesprühte Chemikalie wurde trocknen gelassen, und über jeden der Töpfe wurde ein Drahtkorb von 7 cm Durchmesser und 14 cm Höhe gestülpt. 30 ausgewachsene weibliche Exemplare von Nilaparvata lugens Stal eines Stammes, der gegen Organophosphat-Chemikalien Resistenz zeigte, wurden unter dem Korb ausgesetzt. Die Töpfe wurden in einem Raum mit konstanter Temperatur aufbewahrt, und zwei Tage später wurde die Zahl der toten Insekten bestimmt. Danach wurde die Abtötungsrate berechnet.

15 In der gleichen Weise wurde die Abtötungsrate für Sogatella furcifera Horvath und organophosphoresistente Laodelphax striatellus Fallen berechnet.

In diesem Test zeigten beispielsweise die Verbindungen Nr. 1, 2, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 13, 17, 18, 19 und 26 eine Abtötungsrate von 100 % bei einer Wirkstoff-Konzentration von 200 ppm gegen N. lugens, S. furcifera und L. striatellus.

20

Beispiel 925 Test mit Myzus persicae (grünen Pfirsichblattläusen), die gegen Organophosphat-und Carbamat-Chemikalien Resistenz zeigten:Test-Verfahren:

30 Gezüchtete grüne Pfirsichblattläuse, die gegen Organophosphate und Carbamate Resistenz zeigten, wurden auf Auberginen-Setzlingen (schwarze längliche Auberginen) von etwa 20 cm Höhe ausgesetzt, die in unglasierten Töpfen von 15 cm Durchmesser gezogen worden waren (etwa 200 Blattläuse pro Setzling). Einen Tag nach dem Aussetzen wurde eine Wasser-Verdünnung jeder der aktiven Verbindungen mit einer vorher festgelegten Konzentration, die wie in Beispiel 7 hergestellt worden war, in genügenden Mengen mit Hilfe einer Spritzpistole auf die Pflanzen gesprüht. Nach dem Sprühen wurden die Töpfe in einem
 35 Gewächshaus bei 28 °C stehen gelassen. 24 h nach dem Sprühen wurde die Abtötungsrate berechnet. Für jede Verbindung wurde der Test mit zwei Wiederholungen durchgeführt.

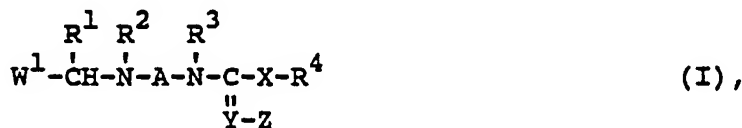
In diesem Test zeigten beispielsweise die Verbindungen Nr. 2, 4, 6, 7, 9, 10, und 12 eine Abtötungsrate von 100 % bei einer Wirkstoff-Konzentration von 200 ppm.

40

Ansprüche

1. Alkylendiamine der Formel (I)

45



50

55

in der

W¹ für einen gegebenenfalls substituierten 5-oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest steht, der wenigstens ein aus O, S und N ausgewähltes Hetero-Atom enthält, und

R¹, R² und R³ für Wasserstoff oder Alkyl steht,

R⁴ für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkoxy, Dialkylamino, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder -CH₂-W² steht, worin W² die gleichen Bedeutungen hat, wie sie oben für W¹ angegeben sind,

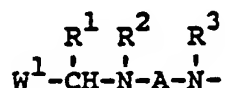
X für S, - $\begin{array}{c} \text{N} - \\ | \\ \text{R}^5 \end{array}$

5 oder eine Einfachbindung steht, worin R⁵ für Wasserstoff oder Alkyl steht, wobei in dem Fall, in dem X - $\begin{array}{c} \text{N} - \\ | \\ \text{R}^5 \end{array}$

ist, die Gruppe - $\begin{array}{c} \text{N} - \text{R}^4 \\ | \\ \text{R}^5 \end{array}$

in der Formel (I) die gleiche Bedeutung wie die Gruppe

10



15 in der Formel (I) haben kann, für N oder - $\begin{array}{c} \text{C} - \\ | \\ \text{R}^6 \end{array}$

steht, worin R⁶ für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Acyl, Alkoxy-carbonyl oder Cyano steht, Z Cyano oder Nitro bedeutet und

A für Ethylen oder Trimethylen steht, das durch Alkyl substituiert sein kann.

20

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

R¹, R² R³ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl bezeichnen,

R⁴ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, C₆₋₁₀-Aryl, Benzyl, Phenethyl, C₁₋₄-Alkoxy, Dialkylamino mit insgesamt 2 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, Alkoxyalkyl mit insgesamt 2 bis 6 Kohlenstoff-Atomen, Alkylthioalkyl mit insgesamt 2 bis 4 Kohlenstoff-Atomen oder eine Gruppe der Formel -CH₂-W² bezeichnet, in der W² die gleichen

25

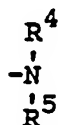
Bedeutungen hat, wie sie hiernach für W¹ angegeben sind,

X S oder - $\begin{array}{c} \text{N} - \\ | \\ \text{R}^5 \end{array}$

bezeichnet, worin R⁵ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl bezeichnet, wobei in dem Fall, in dem X - $\begin{array}{c} \text{N} - \\ | \\ \text{R}^5 \end{array}$

30

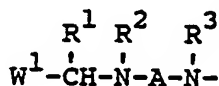
ist, die Gruppe



35

in der Formel (I) die gleiche Bedeutung wie die Gruppe

40



45 in der Formel (I) haben kann, Y N oder = $\begin{array}{c} \text{C} - \\ | \\ \text{R}^6 \end{array}$

bezeichnet, worin R⁶ Wasserstoff, C₁₋₄-Alkyl, C₆₋₁₀-Aryl, C₁₋₄-Alkyl-carbonyl, Alkoxy-carbonyl mit C₁₋₄-Alkoxy oder Cyano bezeichnet,

Z Cyano oder Nitro bezeichnet,

50

W¹ eine 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe mit 1 bis 3 Hetero-Atomen ausgewählt aus O, S und N, von denen wenigstens eines N ist, bezeichnet,

wobei die Gruppe W¹ gegebenenfalls durch wenigstens einen Substituenten ausgewählt aus Halogen, C₁₋₄-Alkyl, C₁₋₄-Alkoxy, C₁₋₄-Alkylthio, C₁₋₄-Halogenoalkyl und C₁₋₄-Halogenoalkoxy substituiert ist, und

A Ethylen, das gegebenenfalls durch Methyl substituiert sein kann, oder Trimethylen, das gegebenenfalls durch Methyl substituiert sein kann, bezeichnet.

55

3. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

R¹, R² und R³ Wasserstoff, Methyl oder Ethyl bezeichnen,

R⁴ ein Wasserstoff-Atom, Methyl, Ethyl, Phenyl, Benzyl, Methoxy, Dimethylamino, 1-Ethoxyethyl, 1-Ethyl-

thioethyl oder 2-Chloro-5-pyridylmethyl bezeichnet,

X S oder $\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \text{R}^5 \end{array}$

bezeichnet, worin R⁵ Wasserstoff oder Methyl bezeichnet,

5 Y N oder $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{R}^6 \end{array}$

bezeichnet, worin R⁶ Wasserstoff, Methyl, Phenyl, Acetyl, Ethoxycarbonyl oder Cyano bezeichnet,

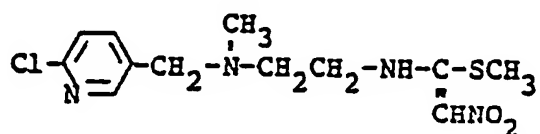
Z Cyano oder Nitro bezeichnet,

10 W' eine 5-oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe mit 1 bis 2 Hetero-Atomen ausgewählt aus O, S und N, von denen wenigstens eines N ist, bezeichnet, wobei die Gruppe W' gegebenenfalls durch wenigstens einen Substituenten ausgewählt aus Fluoro, Chloro, Bromo, Methyl, Methoxy, Methylthio, Trifluoromethyl und Trifluoromethoxy substituiert ist, und

A Ethylen oder Trimethylen bezeichnet.

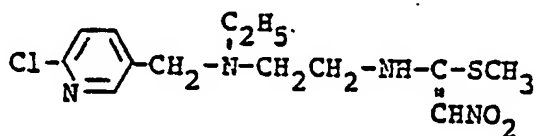
4. Alkylendiamin-Verbindung nach Ansprüchen 1 bis 3, ausgewählt aus den folgenden Verbindungen:

15 a) N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N-methyl-N'-(1-methylthio-2-nitrovinyl)ethylendiamin der folgenden Formel



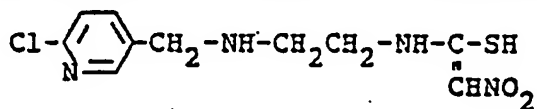
20

25 b) N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N-ethyl-N'-(1-methylthio-2-nitrovinyl)ethylendiamin der folgenden Formel



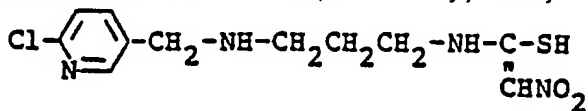
30

c) N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N'-(1-mercapto-2-nitrovinyl)ethylendiamin der folgenden Formel



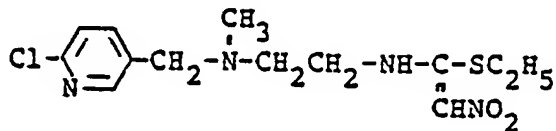
35

d) N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N'-(1-mercapto-2-nitrovinyl)trimethylendiamin der folgenden Formel



40

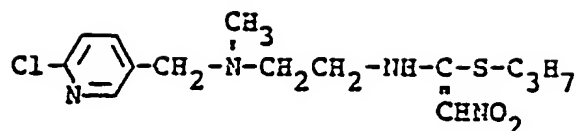
45 e) N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N-methyl-N'-(1-ethylthio-2-nitrovinyl)ethylendiamin der folgenden Formel



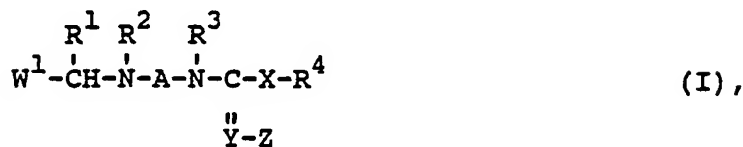
50

und

55 f) N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-N-methyl-N'-(1-propylthio-2-nitrovinyl)ethylendiamin der folgenden Formel



5. Verfahren zur Herstellung von Alkylendiaminen der Formel (I)



in der

W¹ für einen gegebenenfalls substituierten 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Rest steht, der wenigstens ein aus O, S und N ausgewähltes Hetero-Atom enthält, und

R¹, R² und R³ für Wasserstoff oder Alkyl steht,

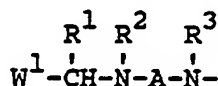
R⁴ für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Aralkyl, Alkoxy, Dialkylamino, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder -CH₂-W² steht, worin W² die gleichen Bedeutungen hat, wie sie oben für W¹ angegeben sind,

X für S, -N-
R⁵

oder eine Einfachbindung steht, worin R⁵ für Wasserstoff oder Alkyl steht, wobei in dem Fall, in dem X -N-
R⁵

ist, die Gruppe -N-
R⁵-R⁴

in der Formel (I) die gleiche Bedeutung wie die Gruppe



in der Formel (I) haben kann, Y für N oder =C-
R⁶

steht, worin R⁶ für Wasserstoff, Alkyl Aryl, Acyl, Alkoxy-carbonyl oder Cyano steht, Z Cyano oder Nitro

A für Ethylen oder Trimethylen steht, das durch Alkyl substituiert sein kann, dadurch gekennzeichnet, daß

a) in dem Fall, in dem X S ist und R⁴ andere Bedeutungen als "Alkoxy" und "Dialkylamino" in den Definitionen hat, wobei in diesem Fall in der nachstehenden Formel (III) R⁴ durch das Symbol R⁷ ersetzt ist, vorausgesetzt, daß die zwei Substituenten R⁷ nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, Verbindungen der Formel (II)



in der R¹, R², R³, W¹ und A die angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (III)

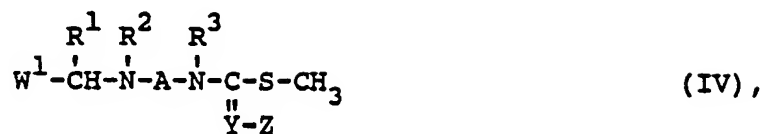


in der Y, Z und R⁷ die angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart inerter Lösungsmittel umgesetzt

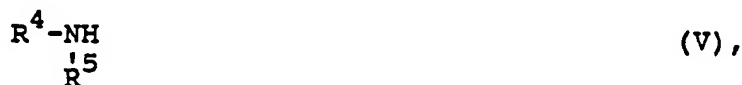
werden, oder

b) in dem Fall, in dem X - N -

ist, Verbindungen der Formel (IV)



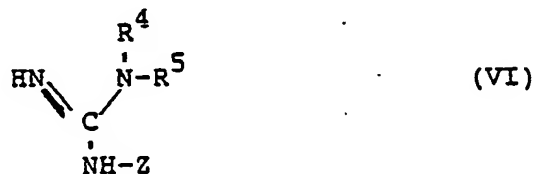
in der R¹, R², R³, Y, Z, W¹ und A die angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (V)



in der R⁴ und R⁵ die angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart inerter Lösungsmittel umgesetzt werden, oder

c) in dem Fall, in dem X - N -

ist und Y N ist, oben erwähnte Verbindungen der Formel (II) mit Verbindungen der Formel (VI)



in der R⁴, R⁵ und Z die angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart inerter Lösungsmittel umgesetzt werden, oder

d) in dem Fall, in dem Y = C -

ist, X eine Einfachbindung ist und R⁴ durch das oben bezeichnete Symbol R⁷ ersetzt ist, oben erwähnte Verbindungen der Formel (II) mit Verbindungen der Formel (VII)



in der R⁶, R⁷ und Z die angegebenen Bedeutungen haben, in Gegenwart inerter Lösungsmittel umgesetzt werden, oder

e) in dem Fall, in dem X S ist und R⁴ andere Bedeutungen als "Wasserstoff", "Alkoxy" und "Dialkylamino" in den Definitionen hat, wobei in diesem Fall in der nachstehenden Formel (IX) R⁴ durch das Symbol R⁸ ersetzt ist,

Verbindungen der Formel (VIII)



in der R¹, R², R³, Y, Z und W¹ die angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (IX)

Hal-R⁸ (IX),

in der R⁸ die angegebene Bedeutung hat und Hal ein Halogen bezeichnet, in Gegenwart inerter

Lösungsmittel und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt werden.

6. Insektizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens ein Alkylendiamin der Formel (I) enthalten.

7. Verfahren zur Bekämpfung schädlicher Insekten, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkylendiamine der Formel (I) auf die schädlichen Insekten und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.

8. Verwendung von Alkylendiaminen der Formel (I) zur Bekämpfung schädlicher Insekten.

9. Verfahren zur Herstellung insektizider Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß Alkylendiamine der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder grenzflächenaktiven Mitteln vermischt werden.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55